

УДК 544.18.143

## КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ СИНТЕЗА НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ ВОЛЬФРАМАТСОДЕРЖАЩИХ РАСПЛАВОВ В УСЛОВИЯХ КАТИОННОГО КАТАЛИЗА

© 2009 В. В. Соловьёв, Л. А. Черненко\*

Путем проведения неэмпирических расчетов исследован и обоснован механизм формирования и многоэлектронные процессы восстановления ЭАЧ в вольфраматсодержащих расплавах.

Исследована альтернатива стадийности процессов переноса заряда при моделировании многоэлектронных реакций восстановления ЭАЧ. Обнаружен приоритет одновременного переноса заряда на ЭАЧ перед последовательным, вызванный внешнесферной катионизацией аниона. На основе результатов анализа энергетических и геометрических характеристик частиц показана возможность получения различных продуктов электрохимической реакции при реализации последовательного и одновременного процессов переноса заряда, что указывает на потенциальную возможность влияния на синтез веществ с заранее заданными свойствами за счет управления процессами переноса электронов.

**Ключевые слова:** Вольфраматсодержащие расплавы, модельная схема катион-анионных взаимодействий, электрохимически активные частицы, электровосстановление, энергия активации, квантовохимические расчеты.

Теория и перспективы развития кинетики переноса электронов в окислительно-восстановительных реакциях различных типов представляют не только чисто теоретический, но и практический интерес. Так, положения теории Маркуса для гомогенных реакций, нашедшие экспериментальное подтверждение [1], позволили объяснить характерные особенности многих явлений, связанных с электронным переносом в живом организме (фотосинтез, клеточный метаболизм, тканевое дыхание и т.д.) и в различных областях прикладной физики (электропроводность полимеров, коррозия, хемилюминесценция, мембранное газоразделение и др.). Путем обобщения и перенесения результатов теории Маркуса на гетерогенные реакции Леви-чем, Догондзе и Кузнецовым [1] была создана квантовомеханическая теория электродных реакций для ионных расплавов, методологические принципы которой позволяют более адекватно оценивать результаты тех или иных экспериментальных методов получения новых веществ с заданными свойствами. К числу таких методов следует отнести высокотемпературный электрохимический синтез (ВЭС), проведение которого осложняется отсутствием четких представлений о механизме многоэлектронных процессов восстановления различных ионных форм тугоплавких металлов и неметаллов в ионных расплавах, в том числе и в вольфрамат- (молибдат-) содержащих [2].

Вместе с тем при изучении электровосстановления различных ионных форм вольфрама был обнаружен шестиэлектронный обратимый перенос [3,4], который интерпретировался авторами как протекающий в одну стадию. Данное утверждение основывалось на том, что поляризация таких систем даже со скоростями развертки потенциалов вплоть до 20 В/с не позволяла обнаружить стадийность суммарного многоэлектронного процесса либо из-за их осуществления в очень узком, практически неразрешимом, интервале потенциалов и невозможности применения для этих целей современных методов хроновольтамперометрии, либо действительно такие процессы протекают в одну стадию. Вместе с тем возможность одновременного многоэлектронного переноса уже была обсуждена в литературе, в частности, для биологических систем [5-9], не смотря на общепринятые представления о том, что электроны переносятся последовательно. Поэтому оценка стадийности процессов восстановления электрохимически активных частиц (ЭАЧ) является одним из наиболее значимых вопросов при обосновании реализации проведения ВЭС.

Применение только традиционных критериев для оценки характеристик и параметров процесса электровосстановления анионов сложного строения в солевых расплавах связано с пре-

\* *Полтавский национальный технический университет имени Юрия Кондратюка пр.Первомайский,24, г. Полтава, Украина, 36011 Schernenko@mail.ru*

одолением значительных трудностей, вызванных многостадийным характером процессов, синхронным протеканием отдельных элементарных стадий и очень малым временем жизни промежуточных продуктов и, поэтому, с нашей точки зрения, не может дать полную и всестороннюю информацию о термодинамических и кинетических особенностях электрохимического поведения анионов в ионных расплавах. В связи с этим большое значение приобретают методы квантовой химии, являющиеся действенным способом прямого изучения не поддающихся экспериментальной регистрации короткоживущих частиц и активированных комплексов, и позволяющие интерпретировать выявленные экспериментальные закономерности на электронном уровне. Поэтому, применяя только представления, получившие объяснение на основании квантовохимических расчетов, в сочетании с экспериментальными данными, можно достичь решения поставленных задач.

В работе [10] в рамках метода ССП МО ЛКАО путем анализа величин активационных барьеров восстановления ЭАЧ вольфраматсодержащих расплавов обоснован приоритет одновременного 6-электронного переноса для катионизированных частиц вида:  $\{M_n^{m+}[WO_4]^{2-}\}^{(mn-2)+}$ . Расчеты пространственного строения и энергетических характеристик ЭАЧ, а также их постадийно- и одновременно восстановленных форм выполнялись в рамках программного комплекса GAMESS/FIREFLY в базисном наборе SBK-31G с учетом дополнительных d-орбиталей [11].

Так как одновременный перенос электронов происходит в очень коротком временном интервале, когда ядра фактически неподвижны, в то время как при последовательном – продукт, образующийся после переноса одного электрона имеет достаточно времени для диссоциации, прежде чем второй электрон будет перенесен, то нахождение различий энергетических, зарядовых и геометрических характеристик частиц должно иметь существенное значение для физико-химических свойств продуктов электрохимических реакций.

Согласно результатам расчетов зарядов на атомах по Левдину, при переносе 6 электронов в электродных реакциях на «изолированный» вольфрамат-анион единственным центром электронной атаки является атом W (табл.1).

При электровосстановлении катионизированных ЭАЧ вида:  $\{M_n^{m+}[WO_4]^{2-}\}^{(mn-2)+}$ , напротив, электронный заряд переносится как на катионы (главным образом), так и на атом вольфрама (табл.1), указывая тем самым на наличие двух центров электронной атаки. Полученный эффект усиливается с увеличением удельного заряда катиона, а также с ростом координационного числа по катиону, проходя через максимум при  $n = 4$  в случае  $M^{m+} = Li^+$  и  $2 - Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$  (табл.1) как при одновременном, так и при последовательном переносе заряда. Так, например при одновременном переносе 6 электронов в электродных реакциях для частицы  $\{Li_4^+[WO_4]^{2-}\}^{2+}$  заряд на атоме W уменьшается на 0,200 ат.ед., а на каждом катионе  $Li^+$  – на 0,144 ат.ед.; при последовательном переносе – заряд на атоме W уменьшается на 0,203 ат.ед., а на каждом катионе  $Li^+$  – на 0,136 ат.ед. Для частицы  $\{Mg_2^{2+}[WO_4]^{2-}\}^{2+}$  при одновременном присоединении 6 электронов – на 0,344 ат.ед. и 2,710 ат.ед. – на атомах W и  $Mg^{2+}$  – соответственно; в случае последовательного переноса электронов, заряд на атоме W уменьшается на 0,358 ат.ед., а на  $Mg^{2+}$  – на 2,709 ат.ед. (табл.1). Несмотря на незначительное различие величин зарядов на атомах ЭАЧ, полное их игнорирование при одновременном и последовательном переносе заряда было бы ошибочным, поскольку, даже по самым общим соображениям, эффекты изменения зарядов должны приводить к изменению геометрической структуры.

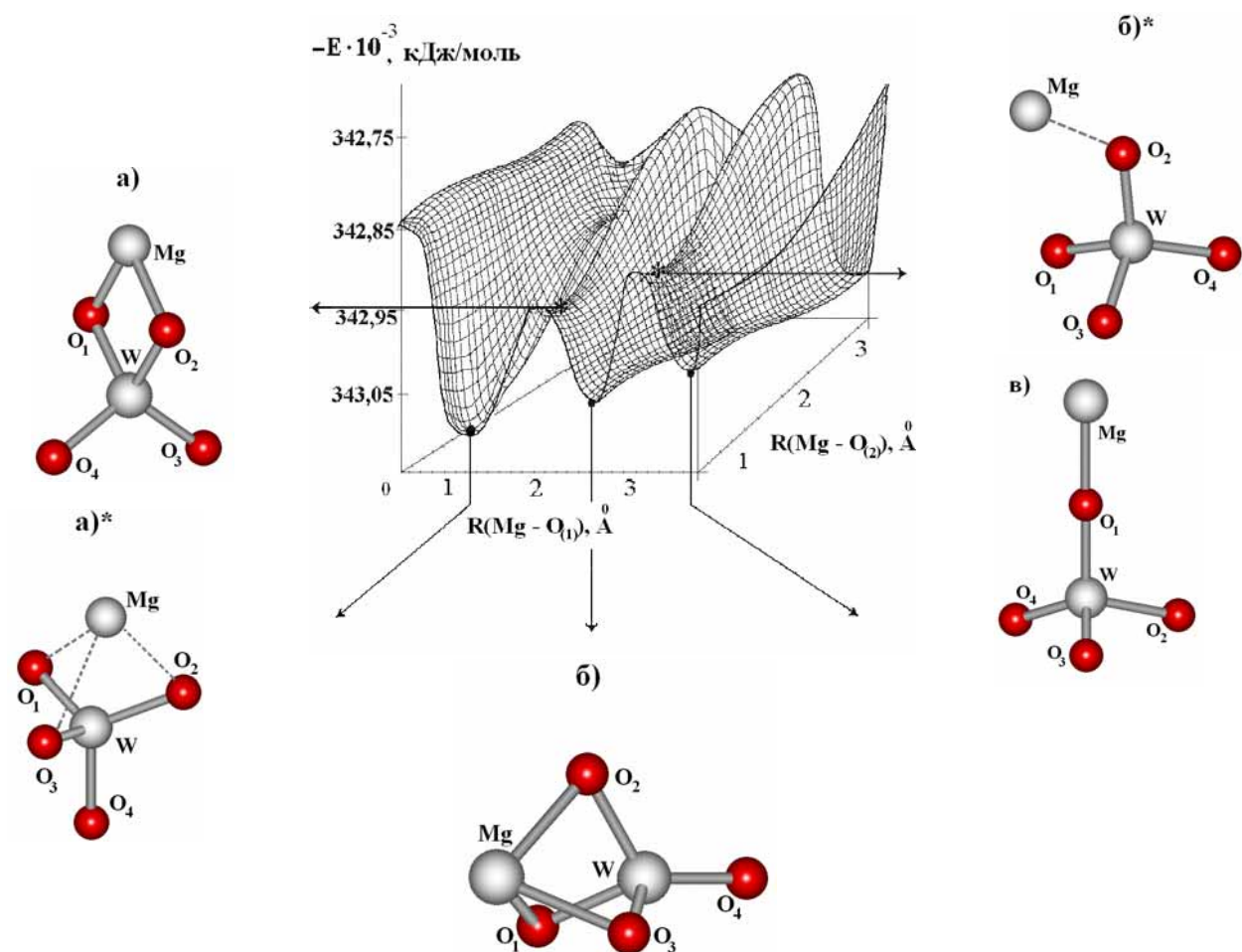
Констатация возможности образования катионизированных частиц в объемной фазе разбавленного расплава на основе сравнительного анализа только энергетических и зарядовых характеристик квантово-химического исследования не дает полного представления о характере взаимодействий вольфрамат-иона с катионами расплава. Это обуславливает необходимость подробно исследовать особенности влияния катионов (например  $Li^+$ ,  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$ ) на изменение геометрического и электронного строения аниона  $WO_4^{2-}$ . На рис.1 представлена поверхность потенциальной энергии (ППЭ) взаимодействия  $Mg^{2+} \dots WO_4^{2-}$ , топология которой представляет собой трехъямный потенциал и указывает как на возможность влияния катионного состава расплава на перестройку внешней координационной сферы, так и на наиболее вероятные места «электронной атаки» в последующих реакциях электровосстановления ЭАЧ.

**Таблица 1.** Выборочные данные величин зарядов на атомах ЭАЧ (а) и их восстановленных форм при одновременном (б) и последовательном (в) переносе заряда

| ЭАЧ  | <i>n</i> |    | W      | O <sub>(1)</sub> | O <sub>(4)</sub> | M <sub>(1)</sub> |
|--|----------|----|--------|------------------|------------------|------------------|
| WO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>  | 0        | а) | 0,378  | -0,595           | -0,595           | –                |
|  |          | б) | -5,410 | -0,630           | -0,690           | –                |
| {Li <sub><i>n</i></sub> <sup>+</sup> [WO <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> } <sup>(<i>n</i>-2)+</sup>   | 1        | а) | 0,600  | -0,623           | -0,484           | 0,613            |
|  |          | б) | 0,222  | -0,551           | -0,592           | -4,935           |
|  |          | в) | 0,250  | -0,610           | -0,600           | -4,839           |
|  | 2        | а) | 0,724  | -0,525           | -0,525           | 0,690            |
|  |          | б) | 0,529  | -0,946           | -0,546           | -2,172           |
|  |          | в) | 0,656  | -0,523           | -0,629           | -2,177           |
|  | 3        | а) | 0,928  | -0,619           | -0,38            | 0,768            |
|  |          | б) | 0,785  | -0,454           | -0,600           | -1,181           |
|  |          | в) | 0,155  | -0,900           | -0,640           | -0,766           |
|  | 4        | а) | 1,036  | -0,560           | -0,560           | 0,800            |
|  |          | б) | 0,839  | -0,554           | -0,554           | -0,656           |
|  |          | в) | 0,833  | -0,552           | -0,551           | -0,664           |
| {Mg <sub><i>n</i></sub> <sup>2+</sup> [WO <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> } <sup>(2<i>n</i>-2)+</sup> | 1        | а) | 0,706  | -0,723           | -0,366           | 1,472            |
|  |          | б) | -0,435 | -0,619           | -0,554           | -3,216           |
|  |          | в) | -0,281 | -0,581           | -0,688           | -3,273           |
|  | 2        | а) | 0,875  | -0,536           | -0,536           | 1,633            |
|  |          | б) | 0,531  | -0,669           | -0,517           | -1,077           |
|  |          | в) | 0,517  | -0,674           | -0,508           | -1,076           |

Дополнительный анализ геометрических характеристик интермедиатов, получаемых при последовательном переносе заряда показал, что уже на этапе присоединения 2 электрона наблюдается изменение геометрического строения ЭАЧ, приводящее к изменению дентатности катиона (рис.2). Например, при последовательном присоединении электронов для частицы {Mg<sub>2</sub><sup>2+</sup>[WO<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>}<sup>2+</sup>, катионы переходят из бидентатных в монодентатные положения относительно аниона (локальный минимум на ППЭ, рис.1, в [12]). При этом изменение координационных сфер происходит в несколько этапов (рис.2): т. 0 вдоль оси обобщенной координаты реакции отвечает геометрии частицы до момента присоединения электрона, что соответствует бидентатным расположениям катионов Mg<sup>2+</sup>, такое же расположение катионов наблюдается и в т.1, соответствующей этой частице уже с 1 присоединенным электроном; т. 2 соответствует геометрическое строение частицы, где один катион Mg<sup>2+</sup> находится в би-, а второй – перешел в монодентатное положение вследствие последовательного переноса 2 электрона. Такая геометрия частицы сохраняется и для т. 3-5 (рис.2), отвечающим последовательному присоединению соответственно 3, 4 и 5 электрона к ЭАЧ, а в т. 6 геометрия частицы характеризуется монодентатным расположением уже обоих катионов вследствие последовательного переноса 6 электрона. При одновременном 6-электронном переносе катионы не меняют своего бидентатного расположения (абсолютный минимум на ППЭ, рис.1,а [12]).

В пользу вышесказанного свидетельствует анализ заселенностей атомных орбиталей (АО), который указывает на отличие в распределении электронной плотности на атомах ЭАЧ при одновременном и последовательном переносе 6 электронов. По данным анализа заселенностей АО по Левдину, наибольшие акцепторные свойства в обоих случаях проявляют s-орбитали катиона (табл.2). На атоме W при одновременном переносе заряда акцепторные свойства проявляются при активном участии d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub> и d<sub>z<sup>2</sup></sub> –орбиталей, в то время, когда при условии реализации последовательного переноса заряда – при участии d<sub>xy</sub>, d<sub>xz</sub> и d<sub>yz</sub>–орбиталей атома W (табл.2). В верхнюю заполненную молекулярную орбиталь (ВЗМО) ЭАЧ, по данным расчета, наибольший вклад вносят d-орбитали атома W и s-орбитали катиона, что свидетельствует о существовании двух центров электронной атаки в процессах восстановления ЭАЧ – атома вольфрама и катиона металла. Следует отметить, что обнаруженный эффект имеет место для всего спектра координационных чисел по катиону.



**Рис. 1.** Пример фрагмента поверхности потенциальной энергии взаимодействия  $Mg^{2+} \dots WO_4^{2-}$   
 а) - абсолютный минимум энергии, б) и в) - локальные минимумы энергии, а)\* и б)\* - переходные состояния системы.

**Таблица 2.** Выборочные данные заселенностей АО ЭАЧ (а), а также их восстановленных форм при шестиэлектронном одновременном и последовательном (б) и в) соответственно) переносе заряда

| Атом      | АО             | $\{Li_4^+[WO_4]^{2-}\}^{2+}$ |       |       | $\{Mg_2^{2+}[WO_4]^{2-}\}^{2+}$ |       |       |
|-----------|----------------|------------------------------|-------|-------|---------------------------------|-------|-------|
|           |                | а)                           | б)    | в)    | а)                              | б)    | в)    |
| W         | $5d_{x^2-y^2}$ | 0,062                        | 0,044 | 0,004 | 0,071                           | 0,066 | 0,036 |
|           | $5d_{z^2}$     | 0,448                        | 0,455 | 0,385 | 0,431                           | 0,507 | 0,401 |
|           | $5d_{xy}$      | 0,528                        | 0,233 | 0,529 | 0,476                           | 0,431 | 0,492 |
|           | $5d_{xz}$      | 0,526                        | 0,230 | 0,540 | 0,465                           | 0,445 | 0,492 |
|           | $5d_{yz}$      | 0,391                        | 0,236 | 0,530 | 0,404                           | 0,391 | 0,584 |
| $O_{(1)}$ | 2S             | 1,115                        | 1,116 | 1,115 | 1,109                           | 1,149 | 1,121 |
|           | $2p_x$         | 1,124                        | 1,119 | 1,121 | 1,102                           | 1,079 | 1,117 |
|           | $2p_y$         | 1,120                        | 1,119 | 1,117 | 1,163                           | 1,115 | 1,111 |
|           | $2p_z$         | 1,125                        | 1,123 | 1,121 | 1,149                           | 1,101 | 1,146 |
| M         | s <sup>1</sup> | 0,067                        | 0,210 | 0,205 | 0,107                           | 0,744 | 0,743 |

<sup>1</sup> орбитали внешних оболочек для катионов  $Li^+$  (L-оболочка) и  $Mg^{2+}$  (M-оболочка)

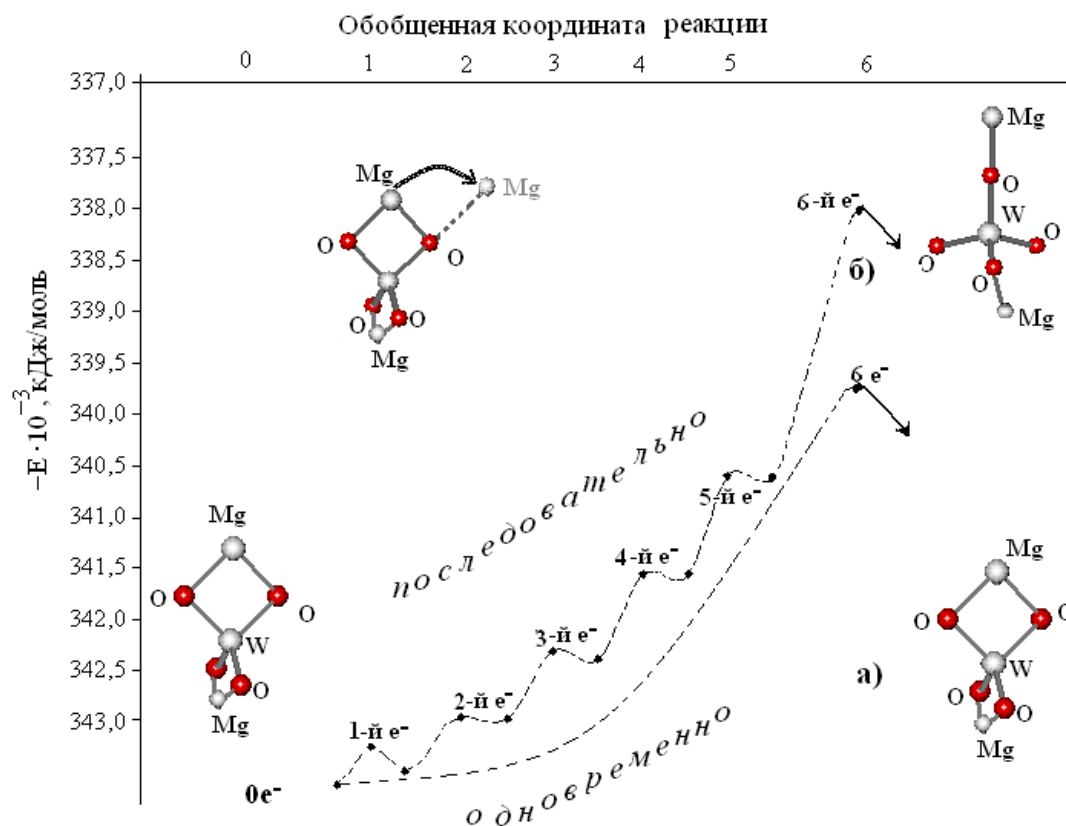


Рис. 2. Энергетический профиль ППЭ вдоль обобщенной координаты реакции а) одновременного и б) последовательного присоединения 6 электронов ЭАЧ  $\{Mg_2^{2+}[WO_4]^{2-}\}^{2+}$

Полученные в целом результаты расчета геометрических, энергетических и зарядовых характеристик ЭАЧ и их интермедиатов вольфраматсодержащих расплавов (без учета влияния адсорбционных свойств поверхности электрода и величин перенапряжения) дают возможность расширить существующие представления о механизме электродных процессов, позволяя сделать вывод о том, что одновременный перенос электронов может быть обычной стадией в электродных реакциях и всегда рассматриваться как альтернативный вариант при анализе механизмов таких процессов [13].

В работе показано, что суть катионного катализа состоит в стимулировании донорных свойств центрального атома W аниона  $WO_4^{2-}$ , которые определяются активным транспортом электронов, возрастающим с ростом числа катионов внешней координационной сферы, то есть приводит к возможности реализации наведенного эффекта, аналогично механизму транслирования, предложенному И.Б. Берсукером [14] в комплексах переходных металлов и стимулирует изменение расстояния от уровня Ферми к дну зоны проводимости твердотельного электрода [15]. В целом же полученные результаты, по нашему мнению, открывают перспективы целенаправленного создания необходимых условий для управления процессами переноса заряда при получении методами ВЭС веществ с заданными свойствами за счет изменения вида и формы ЭАЧ при условии, что сумма обнаруженных микроэффектов (изменение строения продуктов реакции при постоянном составе исходных соединений) будет достаточна для обеспечения качественно новых макрохарактеристик (тепло- и электропроводности, прочности получаемых покрытий и т.п.).

### Литература

1. Кришталлик Л.И. Электродные реакции. Механизм элементарного акта. – М.: Наука. – 1979.
2. Городыский А.В., Двали В.Г., Догондзе Р.Р., Марсагашвили Т.А. О некоторых особенностях кинетики переноса электрона в расплавленных солях // УХЖ. – 1979. – Т.45, №8. – С. 691 – 695.
3. Шаповал В.И., Кушхов Х.Б. / Термодинамика и электрохимия расплавленных солей. Сборник научных трудов. – 1982. – К.: Наукова думка. – С. 35–55.

4. Шаповал В.И., Барабошкин А.Н., Кушхов Х.Б., Малышев В.В. Особенности электровосстановления оксидных форм вольфрама и молибдена на фоне вольфраматного расплава // *Электрохимия*. – 1987. – Т.23, №7. – С. 942–946.
5. Conway B.E., Bockris J.O. // *Electrochim. Acta*. –1961. –№3. – P. 340–352.
6. Zusman L.D., Beratan D.N. // *J. Phys. Chem.* –1997. –№101. – P. 4136–4142.
7. Zusman L.D., Beratan D.N. // *J. Chem. Phys.* –1996. –№105. – P. 165–174.
8. Tribusch H. // *Electrochim. Acta*. –1994. №39. – P. 1495–1500.
9. Tribusch H. // *J. Electroanal. Chem.* – 1992. – №331. – P. 783-791.
10. Соловйов В.В., Черненко Л.О. Квантовохімічна оцінка стадійності багатоелектронних процесів відновлення ЕАЧ в розтопах зі вмістом вольфраматів // *Вопр. хим. и хим. технол.* – 2005. – №6. – С. 157 – 160.
11. <http://www.msg.ameslab.gov/GAMESS/GAMESS.html>
12. Соловйов В.В., Черненко Л.О. Квантово-хімічний аналіз взаємодій  $nM^{m+} \dots WO_4^{2-}$  у розтопах зі вмістом вольфраматів. // *УХЖ*. – 2005. – Т.71, №4. – С. 91 – 95.
13. Соловьев В.В., Черненко Л.А. Моделирование влияния катионного состава расплава на структурные особенности ЭАЧ при одновременном и последовательном электронном переносе // *УХЖ, №1, т.5, 2009*. – С. 47 – 52.
14. Берсукер И.Б. К объяснению трансвлияния // *Журн. неорг. химии*. – Т.9, 1964. – №1. – С. 36-41.
15. Соловйов В.В., Коваленко С.С. Моделювання впливу поверхні твердого тіла на механізм red-oxi – реакцій на міжфазній границі «ковалентний діелектрик-електроліт» // *Науковий вісник Чернівецького університету*. – 2008. – С. 143 – 145.

*Поступила в редакцію 14 июля 2009 г.*

В. В. Соловйов, Л. О. Черненко. Квантовохімічне обґрунтування синтезу нанорозмірних часток вольфраматовмісних розплавів в умовах катіонного каталізу.

Шляхом проведення неемпіричних розрахунків досліджено та обґрунтовано механізм формування та багатоелектронні процеси відновлення ЕАЧ у розплавах зі вмістом вольфраматів. Досліджено альтернативу стадійності процесів переносу заряду при моделюванні багатоелектронних реакцій відновлення ЕАЧ. Виявлено пріоритет одночасного переносу заряду на ЕАЧ перед послідовним викликаний зовнішньосферною катіонізацією аніона. На основі результатів аналізу енергетичних і геометричних характеристик часток показана можливість отримання різних продуктів електрохімічної реакції при реалізації послідовного та одночасного процесів переносу заряду, водночас указуючи на потенціальну можливість впливати на синтез речовин із наперед заданими властивостями за рахунок керування процесами переносу електронів.

**Ключові слова:** Вольфраматовмісні розплави, модельна схема катіон-аніонних взаємодій, електрохімічно активні частки, електровідновлення, енергія активації, квантовохімічні розрахунки.

V. V. Soloviev, L. O. Chernenko. The quantum chemical ground of the synthesis of the tungstate melts nanoparticles in the conditions of the cationic catalysis.

By means of ab-initio calculations the phenomenon of formation and the mode of multi-electronic procedures of ERP resumption inside tungstate melts. In simulating multi-electronic reactions of ERP resumption the alternative stages of charge transfer has been developed. It has been revealed the priority of simultaneous charge transfer onto ERP vis-à-vis sequential one, due to external cationization of anion. After analyzing the power and geometrical features of particles it has been proved that at the simultaneous "coupling" of electrons, the shape of ERP nuclei corresponds to the absolute functional minimum of inner coordinate, whereas at the sequential - to those local. The obtained result indicates on the possibility of alternating kinetic features of heterogeneous reactions, type and shape of ERP, the latter makes possible the creation of necessary conditions in controlling charge transfer when synthesizing substances of targeted properties.

**Keywords:** tungstate melts, CAM of cation-anion interaction, ERP, electrical resumption, energy of activation, quantum chemical calculations.